

Právo k využití vynálezu přísluší státu  
podle § 3 odst. 6 zák. č. 34/1957 Sb.



ÚŘAD PRO PATENTY  
A VYNÁLEZY

Patent závislý na patentu č. 99438

PT 12 o, 14

Přihlášeno 18. V. 1967 (PV 3584-67)

MPT C 07 c

Vyloženo 15. XII. 1968

Vydáno 15. VI. 1969

DT 66.094.37

Ing. JIŘÍ PRÁCHENSKÝ, ing. MILOSLAV STODOLA a  
ing. JAROSLAV SLANIČKA, všichni PARDUBICE

### Katalysátor typu $V_2O_5 - K_2S_2O_7$ pro oxidaci aromatických uhlovodíků

1

Předmětem vynálezu je oxidační katalysátor typu  $V_2O_5 - K_2S_2O_7$ .

Oxidace aromatických uhlovodíků se provádí převážně na katalysátorech, jejichž funkce je založena na katalytické účinnosti kysličníku vanadičného. Kysličník vanadičný jako katalyticky aktivní komponenta nahradil též platinu, dříve používanou při kontaktní výrobě kyseliny sírové.

Kysličníku vanadičného se používá v různých obměnách, buď taveného, nebo naneseného na nosičích, samotného  $V_2O_5$  ve směsi s jinými sloučeninami. Nosičem vanadové aktivní hmoty bývá kysličník hlinitý a titaničitý, karbid křemíku, titanu a zirkonu, asbest, kovový hliník.

Zlepšení katalytických vlastností kysličníku vanadičného se dosahuje přísadou fosforečnanů, jako katalysátor byl navržen vanadičnan cínčitý a kobaltnatý, chráněn jako katalysátor je i vanadičnan alkalických kovů, často ve směsi se zásaditými solemi titanu a zirkonu. Jsou známy také složité katalysátory zeolitového typu nebo katalysátory na základě heteropolykyselin.

Velmi účinnými oxidačními katalysátory je soustava kysličník vanadičný a vanadylvanadát kovů, která se osvědčila především při oxidaci benzenu, naftalenu a o-xylenu.

2

Typickým katalysátorem této skupiny je katalysátor typu  $V_2O_5 - Ag_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5 V_2O_5$ , který nejlépe pracuje při velmi krátkých dobách styku, odpovídajících prostorovým rychlostem  $5000 \text{ h}^{-1}$  až  $25000 \text{ h}^{-1}$ , a katalysátor tohoto typu, modifikovaný sloučeninami draslíku a síry.

Zvláštní skupinou jsou katalysátory typu  $SiO_2 - K_2O - V_2O_5$ . Příprava jednoho z katalysátorů této série, kterého se používá při oxidaci naftalenu na ftalový anhydrid, je dobře známa z řady dokumentů, které vedle přípravy popisují i reakční podmínky, při nichž poskytuje optimální konverzi naftalenu na anhydrid ftalový (BIOS 935, FIAT 984; BIOS 1597). Tento katalysátor lze připravit srážením draselného vodního skla kyselinou sírovou, vysušením a rozemletím odfiltrovaného silikagelu a jeho rozmícháním s roztokem vanadylsulfátu. Z takto získané pasty jsou připraveny pomocí děrovaných desek granule katalysátoru, které po dosušení jsou aktivovány při  $380^\circ\text{C}$ . Rovněž je možno napojit čistý silikagel roztokem vanadylsulfátu a síranu draselného.

Aktivita katalysátoru tohoto typu je ve značné míře ovlivněna jeho chemickým složením. Např. z uvedené literatury známý katalysátor o složení:

SiO <sub>2</sub>	=	60,2 %
K <sub>2</sub> O	=	10,6 %
Na <sub>2</sub> O	=	0,5 %
SO <sub>3</sub>	=	20,9 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	=	6,7 %
SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O	=	5,7 : 1

poskytuje 82—87%ní konversi naftalenu na anhydrid ftalový.

Předmětem čs. patentu č. 99 438 je katalysátor téhož typu, který poskytl 89 — 92%ní konversi naftalenu na anhydrid ftalový. Vysoké konverze bylo dosaženo změnou chemického složení katalysátoru, který obsahuje:

SiO <sub>2</sub>	=	40 — 60 %
K <sub>2</sub> O	=	12 — 20 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	=	4 — 8 %
SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O	=	2 : 1 až 3 : 1

Je znám rovněž katalysátor typu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, který v rozmezí teploty lázně 320 až 340 °C při prostorové rychlosti 300 až 1000 h<sup>-1</sup> a při koncentraci ca 36 g/m<sup>3</sup> poskytuje 90 až 92%ní konversi naftalenu na anhydrid ftalový.

Předmětem tohoto vynálezu je katalysátor typu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pro oxidaci aromatických uhlovodíků, zejména naftalenu v plynné fázi a kysličníku siřičitého v kombinaci s nosiči nebo zředujícími látkami, jehož katalyticky aktivní hmota obsahuje hlavní aktivní komponenty K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> v molárním poměru K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 6 : 1 — 1 : 1. Katalysátor poskytuje konversi naftalenu na anhydrid ftalový vyšší než 90 % v širokém rozmezí teploty lázně 310 °C až 360 °C. Při teplotě lázně 320 °C až 340 °C umožňuje získat konversi dokonce 92%ní až 94%ní, což představuje nejvyšší světovou úroveň, při koncentraci naftalenových par ve vzduchu 30—40 g/m<sup>3</sup> a době styku 3—5 sec.

Výhoda katalysátoru podle tohoto vynálezu spočívá především v jeho vyšší selektivitě. Poskytuje o několik % vyšší konversi než jiné katalysátory tohoto typu. Dosáhne se tím vyšší produktivity, většího výtěžku ftalanhydridu při stejné spotřebě naftalenu, což představuje velký ekonomický efekt. Další výhodou tohoto katalysátoru je i možnost získat surový produkt vysoké čistoty, s malým obsahem 1,4 naftochinonů.

Katalysátoru podle tohoto vynálezu lze použít nejen při oxidaci naftalenu na anhydrid ftalový v pevném loži, ale při vhodné zvoleném zrna, i ve fluidní vrstvě.

S úspěchem ho bylo použito také při oxidaci kysličníku siřičitého na sírový, antracenu na antrachinon a při přípravě kyseliny pyromellitové.

#### Příklad 1

2,25 l draselného vodního skla hustoty h<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,259 g/cm<sup>3</sup> a poměru SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O = 2,5 : 1, 2,25 l vody a 0,7 l čpavku 25%ního

je za stálého míchání neutralisováno 3 l kyseliny sírové hustoty h<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,123 g/cm<sup>3</sup> do pH = 7. Do směsi se tak přidá cca 50 ccm čpavku 25%ního do pH 8,5 — 9. Vyloučený silikagel je zfiltrován. Odfiltrovaný gel se suší, rozemílá a prosévá. Částice získaného nosiče jsou menší než 70 mikronů.

Směs 268 g 100%ního kysličníku vanadičného, 670 ccm vody, 138 ccm 93%ní kyseliny sírové je za stálého míchání při teplotě 70 °C redukována kysličníkem siřičitým. Vzniklý roztok vanadylsulfátu se zředí na hustotu h<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,35 g/cm<sup>3</sup>. 900 g silikagelového nosiče se smíchá se 187 g roztoku vanadylsulfátu h<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,35 g/cm<sup>3</sup> a se 40 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, rozpuštěnými ve vodě. Směs těchto komponent je upravena na pastu, která je vtlačena do děrovaných desek a sušena při 50 — 60 °C. Po vytlačení z desek jsou granule o rozměrech 4 × 4 mm dosušeny při 105 °C a aktivovány v proudu vzduchu při 380 stupních Celsia.

Katalysátor poskytl při uvedených podmínkách průměrnou 93%ní, maximálně 94,5%ní konversi naftalenu na anhydrid ftalový.

#### Příklad 2

Podobně jako příklad 1 s tím rozdílem, že 930 g silikagelu (vztaženo na váhu sušiny) již po odfiltrování je smícháno s roztokem vanadylsulfátu a s roztokem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Takto získaná katalyzátorová hmota je teprve pak sušena, mleta a proséváním upravena na drť vhodnou pro tabletači.

Tabletovaný katalysátor poskytl ve stacionárním loži rovněž průměrnou 93%ní konversi naftalenu na anhydrid ftalový. Konverze vyšší než 90% poskytl v rozmezí teploty lázně 310 °C až 360 °C.

Při oxidaci kysličníku siřičitého na sírový poskytl pak 99%ní konversi při teplotě lázně 380 °C.

#### Příklad 3

700 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> je rozpuštěno v 1400 ccm vody za horka při současném přidání 410 g 27%ního roztoku vanadylsulfátu. Do takto připraveného roztoku aktivních komponent je vmícháno 700 g kysličníku hlinitého a zahříváno na vodní lázni. Po téměř úplném odpaření vody je katalyzátorová hmota předkalcinována při teplotě minimálně 350 °C, rozemleta, prosévána na drť a ztabletována.

Takto připravený katalysátor o velikosti tablet 4 × 4 mm poskytl průměrnou 92%ní, maximální 93,8%ní konversi naftalenu na anhydrid ftalový.

#### Příklad 4

700 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se rozpustí za horka ve směsi 400 g konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 800 g H<sub>2</sub>O. K takto získanému roztoku se přidá směs 150 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 960 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pasta se vysuší a vykalcinuje

při teplotě minimálně 350 °C. Získaná hmota se ztabletuje.

Takto získaný katalysátor poskytl opět průměrnou konversi naftalenu na anhydrid ftalový vyšší než 90%.

#### Příklad 5

Podobně jako příklad 3 s tím rozdílem, že vysušená hmota je rozdrčena na částice o velikosti 50 — 350 mikronů.

Takto připravený katalysátor ve fluidní vrstvě poskytl průměrnou konversi naftalenu na anhydrid ftalový vyšší než 90%.

#### 5 Příklad 6

Katalysátor připravený jako v příkladě 1. Při oxidaci antracenu na antrachinon poskytl 82%ní teoretickou konversi při reakční teplotě 380 °C až 410 °C při koncentraci ca 30 g/m<sup>3</sup> a při době styku 1,5 — 4 sec.

### PŘEDMĚT PATENTU

1. Katalysátor typu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pro oxidaci aromatických uhlovodíků, zejména pak naftalenu, v plynné fázi a kyslíčniku siřičitého v kombinaci s nosiči nebo zředujícími látkami podle čs. patentu č. 99 438, vyznačený tím, že katalyticky aktivní hmota obsahuje hlavní aktivní komponenty K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

v molárním poměru K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 6 : 1 až 1 : 1.

2. Katalysátor podle bodu 1 vyznačený tím, že váhový poměr aktivních komponent k nosiči, vyjádřený poměrem nosiče nebo zředující látky : K<sub>2</sub>O, je 3 : 1 až 1 : 1.

